

(12) NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES  
PATENTWESENS (PCT) VERÖFFENTLICHTE INTERNATIONALE ANMELDUNG

(19) Weltorganisation für geistiges Eigentum  
Internationales Büro



(43) Internationales Veröffentlichungsdatum  
30. Juni 2005 (30.06.2005)

PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer  
**WO 2005/058974 A1**

(51) Internationale Patentklassifikation<sup>7</sup>: **C08B 30/12**,  
30/14, A23L 1/0522, 1/29, A21D 15/04, A23L 1/10

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/CH2004/000744

(22) Internationales Anmeldedatum:  
17. Dezember 2004 (17.12.2004)

(25) Einreichungssprache: Deutsch

(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch

(30) Angaben zur Priorität:  
103 59 918.5 18. Dezember 2003 (18.12.2003) DE

(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme  
von US): **INNOGEL AG** [CH/CH]; Bahnhofstrasse 11,  
CH-6301 Zug (CH).

(72) Erfinder; und

(75) Erfinder/Anmelder (nur für US): **MÜLLER, Rolf**  
[CH/CH]; Döltshalde 26, CH-8055 Zürich (CH).  
**INNEREBNER, Federico** [CH/CH]; Am Börtli 12,  
CH-8049 Zürich (CH).

(74) Anwalt: **BÜHLER AG**; Patentabteilung, CH-9240 Uzwil  
(CH).

(81) Bestimmungsstaaten (soweit nicht anders angegeben, für  
jede verfügbare nationale Schutzrechtsart): AE, AG, AL,  
AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BW, BY, BZ, CA, CH,  
CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, EG, ES,

FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE,  
KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD,  
MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NA, NI, NO, NZ, OM, PG,  
PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SY, TJ, TM,  
TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM,  
ZW.

(84) Bestimmungsstaaten (soweit nicht anders angegeben, für  
jede verfügbare regionale Schutzrechtsart): ARIPO (BW,  
GH, GM, KE, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG,  
ZM, ZW), eurasisches (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU,  
TJ, TM), europäisches (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK,  
EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, MC, NL,  
PL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI,  
CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

**Erklärungen gemäß Regel 4.17:**

- hinsichtlich der Identität des Erfinders (Regel 4.17 Ziffer i)  
für alle Bestimmungsstaaten
- hinsichtlich der Berechtigung des Anmelders, ein Patent zu  
beantragen und zu erhalten (Regel 4.17 Ziffer ii) für alle  
Bestimmungsstaaten
- hinsichtlich der Berechtigung des Anmelders, die Priorität  
einer früheren Anmeldung zu beanspruchen (Regel 4.17  
Ziffer iii) für alle Bestimmungsstaaten
- Erfindererklärung (Regel 4.17 Ziffer iv) nur für US

**Veröffentlicht:**

- mit internationalem Recherchenbericht

Zur Erklärung der Zweibuchstaben-Codes und der anderen Ab-  
kürzungen wird auf die Erklärungen ("Guidance Notes on Co-  
des and Abbreviations") am Anfang jeder regulären Ausgabe der  
PCT-Gazette verwiesen.

(54) Title: SLOWLY DIGESTIBLE STARCH-CONTAINING FOODSTUFF

(54) Bezeichnung: LANGSAM VERDAULICHE STÄRKEHALTIGE LEBENSMITTEL

(57) Abstract: The invention relates to a slowly digestible starch-containing foodstuff such a cereals and snacks, wherein a substan-  
tial fraction of the starch phase of starch-containing foodstuffs is converted into a slowly digestible form during the production of  
the foodstuffs by modifying the methods that are typical for the corresponding foodstuff and optionally the in situ formulation.

(57) Zusammenfassung: Die Erfindung bezieht sich auf langsam verdauliche stärkehaltige Lebensmittel wie Cereals und Snacks,  
wobei ein substantieller Anteil der Stärke Phase von stärkehaltigen Lebensmitteln während der Herstellung des Lebensmittels mittels  
Modifikationen der für die jeweiligen Lebensmittel typischen Verfahren und gegebenenfalls der Rezeptur in situ in eine langsam  
verdauliche Form zu überführt wird.



WO 2005/058974 A1

### **Langsam verdauliche stärkehaltige Lebensmittel**

Die Erfindung bezieht sich auf langsam verdauliche stärkehaltige Lebensmittel wie Cereals und Snacks, wobei ein substantieller Anteil der Stärke Phase von stärkehaltigen Lebensmitteln während der Herstellung des Lebensmittels mittels Modifikationen der für die jeweiligen Lebensmittel typischen Verfahren und gegebenenfalls der Rezeptur in situ in eine langsam verdauliche Form zu überführt wird.

Bei der Herstellung von stärkehaltigen Lebensmitteln wird die Stärke in den meisten Fällen soweit aufbereitet, dass sie ausgesprochen schnell verdaut und dabei in Glucose umgewandelt wird. Dies führt zu einem zu schnellen Anstieg des Blutzuckerspiegels (Überzuckerung) gefolgt von einem baldigen zu starken Abfall des Blutzuckerspiegels (Unterzuckerung). Solche Lebensmittel weisen einen hohen Glyzämischen Index (GI) auf. Eine grosse Zahl von neueren Studien weist darauf hin, dass Lebensmittel mit hohem hohen GI eine wichtige Ursache von Diabetes, Fettsucht und Herz-Kreislauf Krankheiten sind. Die WHO erachtet die Angabe von GI Werten auf Lebensmittelverpackungen als sinnvolle Prävention der genannten Krankheiten. Es besteht daher ein Bedarf an stärkehaltigen Lebensmitteln, die einen reduzierten GI aufweisen, d.h. langsam verdaut werden. In diesem Kontext stellt ein Lebensmittel mit zeitlich konstanter Hydrolyse, wobei pro Zeiteinheit genau die Menge an Glucose freigesetzt wird, die vom Stoffwechsel verbraucht wird, den Idealfall dar. Insbesondere für Diabetiker ist ein solches Lebensmittel in höchstem Masse wünschbar. Als gegenwärtig beste Lösung hierzu wird für Diabetiker ungekochte, d.h. native Maisstärke (uncooked corn starch) eingesetzt (WO 95/24906), die relativ langsam verdaut wird. Allerdings ist einerseits die Einnahme von nativer Maisstärke in Form von wässrigen Slurrys unattraktiv und andererseits ist dabei nur eine limitierte zeitlich konstante Glucose Freisetzung zu erhalten. Ausserdem ist die Temperaturstabilität von nativer Maisstärke begrenzt, sodass die Einarbeitung in prozessierbare Lebensmittelzubereitungen nur sehr beschränkt in Frage kommt. Andere Formen von langsam verdaulichen Stärken sind die Resistenten Stär-

ken (z.B. High Mais, Novelose, Actistar, Crystalean). Diese Stärken weisen einen hohen kristallinen Anteil auf und sind im Dünndarm zu etwa 50% verdaubar. Der Rest wird im Dickdarm fermentiert. Der im Dünndarm verdaubare Anteil wird überwiegend sehr schnell verdaut, weshalb Resistente Stärken als Lebensmittelzusatz zur Reduktion des GI nur beschränkt sinnvoll sind.

Weitere langsam verdauliche Stärken werden in WO 2004/066955 A2 beschrieben. Diese Stärken werden erhalten, indem eine Suspension von rund 5% Stärke in Wasser gelatinisiert und mit Alpha Amylase behandelt wird. Danach wird die Stärke ausgefällt, wobei sie mit hohem kristallinem Anteil erhalten werden kann. Entsprechend der Offenbarung weisen diese Stärken ein Verdauungsverhalten auf, das zwischen Resistenten Stärken und unbehandelter nativer Stärke liegt.

Weitere langsam verdauliche Stärken werden in US 2003/0219520 A1 und US 2003/0215562 A1 beschrieben. Dabei werden Stärken mit tiefem Amylose Gehalt bez. mit höherem Amylosegehalt ebenfalls gelatinisiert und bei Wassergehalten von oberhalb 70% mit entzweigenden Enzymen (Isoamylase, Pullulanase) zu mindestens 90% entzweigt. Anschliessend werden die Stärken ausgefällt und mit hohem kristallinem Anteil erhalten, wodurch die Verdauungsgeschwindigkeit herabgesetzt wird. Das Verdauungsverhalten dieser Stärken liegt ebenfalls zwischen Resistenten Stärken und unbehandelten nativen Stärken.

Im Unterschied zu bestehenden Lösungen zur Reduktion der Hydrolysegeschwindigkeit bzw. des GI mittels langsam verdaulichen Ingredienzien hat sich die vorliegende Erfindung die Aufgabe gestellt, einen substantiellen Anteil der Stärke Phase von stärkehaltigen Lebensmitteln während der Herstellung des Lebensmittels mittels Modifikationen der für die jeweiligen Lebensmittel typischen Verfahren und gegebenenfalls der Rezepturen in eine langsam verdauliche Form zu überführen. Diese Lösung wird als in situ Technologie bezeichnet.

Indem die Stärke Phase gesamthaft in eine langsam verdauliche Form überführt wird, kann einerseits im Vergleich mit der Zugabe von low GI Ingredienzien in eine high GI Phase eine bedeutend höhere Reduktion des GI erreicht werden und werden zusätzlich

organoleptische Eigenschaften wie die Knusprigkeit verbessert. Deshalb ist die in situ Technologie in beiderlei Hinsicht attraktiv.

Die Erfindung betrifft ein langsam verdauliches stärkehaltiges Lebensmittel dessen Hydrolysegeschwindigkeit mit Massnahmen betreffend Rezeptur und Verfahren in weiten Bereichen eingestellt werden kann. Insbesondere wurde überraschenderweise gefunden, dass das Lebensmittel mit geringer und gegebenenfalls konstanter Hydrolysegeschwindigkeit erhalten werden kann, womit eine lang anhaltende konstante Glucose Freisetzung ermöglicht wird. Hiermit kann der Blutzuckerspiegel günstig beeinflusst werden, sowohl eine Überzuckerung als auch eine Unterzuckerung wird vermieden und eine lang anhaltende Energiezufuhr in Form von Glucose kann ermöglicht werden.

Diese vorteilhaften Eigenschaften des Lebensmittels werden erhalten, indem die Stärke des Lebensmittels in einem ersten Schritt mindestens teilweise gelatinisiert oder mindestens teilweise plastifiziert wird. Bei der Gelatinisierung wird dabei die teilkristalline Struktur des Stärkekorns in eine amorphe Struktur umgewandelt, wobei das Korn als Entität erhalten bleibt während bei der Plastifizierung auch das Korn verschwindet. Anschliessend wird eine Konditionierung durchgeführt, wobei eine Rekristallisation und Ausbildung eines Netzwerks bzw. Gels stattfindet. Dabei wird wiederum eine teilkristalline Struktur aufgebaut, die jedoch im Unterschied zur teilkristallinen Struktur von nativer Stärke gezielt bezüglich der relevanten Parameter eingestellt werden kann und eine höhere Temperaturstabilität aufweist. Es wurde gefunden, dass mit dem Ausmass der Netzbildung, d.h. mit zunehmender Netzdichte der Grad der Hemmung der Amylasen und damit der Grad der Reduktion der Hydrolysierungsgeschwindigkeit zunimmt. Es wurde gefunden, dass besonders vorteilhafte Strukturen durch Einsatz von kurzkettiger Amylose (Short Chain Amylose, SCA) erhalten werden, wobei auch die Bildungsgeschwindigkeit dieser Strukturen massiv beschleunigt werden kann. Infolge des ausgebildeten Netzwerks weist das Lebensmittel eine beschränkte Quellbarkeit auf, wodurch der Zutritt der hydrolysierenden Amylasen während der Verdauung eingeschränkt wird. Hieraus resultiert eine gegenüber dem amorphen Zustand, der eine sehr schnelle Hydrolysierung zur Folge hat, massiv reduzierte Verdauungsgeschwindigkeit. Die Kristallite, welche die Verknüpfungspunkte des Netzwerks bilden, sind langsam verdaulich bis unverdaulich. Der im Dünndarm unverdauliche Anteil liegt dabei in Form

von Resistenter Stärke (RS) vor. Der verdauliche Anteil der Kristallite und die amorphe Phase mit eingeschränkter Quellbarkeit liegen in Form von vorteilhafter, langsam verdaulicher Stärke vor, die den Hauptanteil des Lebensmittels ausmacht. Das Verhältnis von langsam verdaulicher Stärke zu RS kann durch die Parameter des Netzwerks eingestellt werden, insbesondere kann auch ein sehr hoher Anteil an langsam verdaulicher Stärke bei geringem Anteil an RS erhalten werden und kann das Lebensmittel ohne einen Anteil an schnell verdaulicher Stärke erhalten werden. Insgesamt können somit an sich beliebige Hydrolysegeschwindigkeiten zwischen der sehr schnellen und unvorteilhaften Hydrolyse von amorpher Stärke, wie dies bei den meisten aufbereiteten stärkehaltigen Lebensmitteln der Fall ist, und mit minimaler Hydrolysegeschwindigkeit eingestellt werden.

Der Unterschied gegenüber WO 2004/066955 A2, US 2003/0219520 A1 und US 2003/0215562 A1 besteht primär darin, dass die Hydrolysecharakteristik mittels der Parameter des Netzwerks mit eingeschränktem Quellgrad eingestellt wird, wofür ein geringer kristalliner Anteil in Form von das Netzwerk knüpfenden Kristalliten notwendig ist (rund 1 – 50%), während bei den genannten Patentanmeldungen die Kristallite (rund 40 - 70%) nach der Fällung hauptsächlich nicht miteinander verknüpft sind und die Charakteristik der Hydrolyse durch den unterschiedlichen Grad der Perfektion der Kristallite (langsam verdaulicher Anteil) und von einem Anteil frei zugänglicher amorpher Stärke (schnell verdaulicher Anteil) bestimmt wird. Da sich die Stärke Netzwerke über die ganze oder über einen substantiellen Anteil der Stärkephase erstrecken und während der Herstellung des Lebensmittels entstehen, werden die Stärke Netzwerke als in situ Netzwerke und die damit einhergehende Reduktion des GI als in situ Reduktion des GI bezeichnet. Dadurch ist auch eine klare Abgrenzung gegenüber Möglichkeiten der Reduktion des GI mittels Zusatz von langsam verdaulichen Ingredienzien gegeben.

Bei der Herstellung von stärkehaltigen Lebensmitteln wird der Stärke Anteil zumeist vollständig aufgeschossen, wobei sie aus dem teilkristallinen Zustand in einen praktisch vollständig amorphen Zustand überführt wird. Die Bedingungen der weiteren Verarbeitung ermöglichen höchstens eine minimale Rekristallisation, sodass die Stärke Phase des Lebensmittels dann mit einer Geschwindigkeit verdaut wird, die nahe bei der Hydrolysegeschwindigkeit von amorpher Stärke liegt. Diese liegt bei in vitro Bedingun-

gen bei rund 1000%/h, während auf Stärke basierende Lebensmittel wie Corn Flakes, Snacks, Kekse, Kartoffelflocken, Pommes Chips, Pommes Frites oder Pringles mit Hydrolysegeschwindigkeiten im Bereich von 800 – 1000%/h in vitro hydrolysiert werden.

Die Konditionierungen, die heute bei der Verarbeitung von Lebensmitteln angewendet werden, sind prozesstechnisch begründet oder werden im Hinblick auf Textureigenschaften eingesetzt und sind nicht geeignet, um den GI, bzw. die Hydrolysegeschwindigkeit des Lebensmittels zu reduzieren. Im engeren Sinne bezieht sich darum die Erfindung auf den Einbau von zusätzlichen Prozessschritten und/oder die Modifikation von bestehenden Prozessschritten und auf die Bereitstellung von geeigneten spezifischen Prozess- bzw. Konditionierungsparametern, wodurch mittels wirtschaftlicher Verfahren Stärke Netzwerke erzeugt werden können, die eine deutliche Reduktion des GI des Lebensmittels erlauben. Da die Kristallisation von Stärke typischerweise sehr langsam abläuft, besteht ein weiterer Aspekt der Erfindung in der Bereitstellung von Bedingungen, wodurch dieser für die Netzwerkbildung wesentliche Prozess beschleunigt werden kann. Die Temperaturstabilität der das Netzwerk knüpfenden Kristallite ist einerseits von Bedeutung, wenn das Netzwerk in einer Phase während der Herstellung des Lebensmittels erzeugt wird und nachfolgend hohe Temperaturen angewendet werden, bsw. bei einem Back-, Toast-, Blister-, oder Trocknungsprozess. Andererseits ist die Temperaturstabilität wichtig, wenn das Lebensmittel vor dem Konsum hohen Temperaturen und Wassergehalten ausgesetzt wird, bsw. beim Kochen oder Erwärmen. Aus diesen Gründen ist das Verfahren zur Reduktion der Hydrolysegeschwindigkeit bzw. des GI für die verschiedenen Gruppen von Verfahren zur Herstellung von stärkehaltigen Lebensmitteln den dabei gegebenen Bedingungen anzupassen und bezieht sich in einem engeren Sinne auf die jeweiligen modifizierten Verfahren.

Hierzu werden die Verfahren in folgende grundlegenden Prozesseinheiten unterteilt: Aufbereitung, wobei zumindest die grundlegenden Rezepturkomponenten miteinander gemischt werden und wobei insbesondere mindestens ein substantieller Aufschluss der Stärke stattfindet (z.B. Kochextrusion); Formgebung und Zwischenschritte, wobei zumindest die wichtigsten Formparameter mindestens teilweise festgelegt werden (z.B. Heissabschlag und Expansion) und gegebenenfalls Konditionierungen durchgeführt werden (z.B. Equilibrierung des Wassergehaltes oder Relaxationen); Nachbehandlung,

wobei hier Eigenschaften wie Wassergehalt, Textur, Farbe und Geschmack endgültig festgelegt werden und wonach die Verpackung erfolgen kann (z.B. Toasten, Trocknen, Glasieren, besprühen et.). Bei den meisten Verfahren zur Herstellung von stärkehaltigen Lebensmitteln können diese grundlegenden Prozesseinheiten unterschieden werden, wobei eine solche Prozesseinheit verschiedene Prozessschritte umfassen kann und auch eine teilweise Überlagerung der Prozesseinheiten möglich ist. Die Konditionierungen, womit vorteilhafte Stärke Netzwerke erhalten werden, können vor, und/oder während und/oder nach der Formgebung und/oder während und/oder nach der Nachbehandlung durchgeführt werden und werden vorteilhaft auf die jeweiligen Bedingungen angepasst.

### **Ausführliche Beschreibung**

#### **Basisstärke**

Zur Herstellung von langsam verdaulichen stärkehaltigen Lebensmitteln kann von irgendeiner Stärke (Basisstärke) oder von Mischungen von Stärken ausgegangen werden wie bsw. Mais-, Weizen-, Kartoffel-, Tapioka-, Reis-, Sago-, Erbsenstärke usw. Unter Stärke werden hier sowohl Stärke im engeren Sinne, als auch Mehle und Gries verstanden. Die Stärke kann chemisch, enzymatisch, physikalisch oder gentechnisch verändert sein. Der Amylosegehalt der Stärke kann von 0% (Waxy Stärken) bis nahezu 100% (hochamylosehaltige Stärken) betragen. Bevorzugt sind Stärken mit guten Kristallisationseigenschaften. Dies sind bsw. Stärken, deren Amylopektin A-Seitenketten eine Kettenlänge  $> 10$ , vorzugsweise  $> 12$ , am bevorzugtesten  $> 14$  aufweisen, und/oder Stärken, deren Amylosegehalt  $> 20$ , vorzugsweise  $> 30$ , am bevorzugtesten  $> 50$  beträgt und/oder Stärken, die verändert wurden, um verbesserte Kristallisationseigenschaften zu erhalten wie bsw. mit säure- und/oder enzymatisch hydrolysierte Stärken wie dünnkochende Stärken oder teilweise entzweigte Stärken. Die Stärken können im nicht-gelatinisierten Zustand, teilweise bis vollständig gelatinisiert oder teilweise bis vollständig plastifiziert eingesetzt werden. Da bei den meisten stärkehaltigen Lebensmitteln die Art der eingesetzten Stärke in gewissen Grenzen vorgegeben ist, werden die bevorzugten Stärken so verstanden, dass wenn möglich bevorzugt die entsprechenden Stärken eingesetzt werden oder diese im Sinne einer Rezepturmodifikation zugeschlagen werden.

### Kurzkettige Amylose (SCA)

Von Vorteil ist der zusätzliche Einsatz von kurzkettiger Amylose (Short Chain Amylose, SCA) mit einem Polymerisationsgrad von  $< 300$ , vorzugsweise  $< 100$ , noch bevorzugter  $< 70$ , am bevorzugtesten  $< 50$ . SCA kann bsw. aus Amylose mittels Einsatz von Amylasen oder aus Amylopektin mittels Einsatz von entzweigenden Enzymen wie Isoamylase oder Pullulanase erhalten werden. Durch den Einsatz von SCA können besonders vorteilhafte langsam verdauliche stärkehaltige Lebensmittel erhalten werden und insbesondere kann die Ausbildung von vorteilhaften Netzwerken deutlich beschleunigt werden, wodurch das Verfahren vereinfacht und kostengünstiger erfolgen kann. Ausserdem wird die Thermostabilität erhöht. Die SCA wirkt dabei in dem Sinne, dass sie einerseits Kristallinität der Basisstärke induziert, indem Mischkristallite gebildet werden und sie andererseits die Netzwerkdicke erhöht, wodurch die Quellbarkeit und damit die Hydrolysegeschwindigkeit reduziert wird. Damit diese Vorteile erhalten werden, ist eine möglichst molekularisperse Mischung der Basisstärke mit der SCA ausschlaggebend. Dies wird erreicht, indem die SCA bsw. in Form einer Lösung mit der mindestens teilweise gelatinisierten Basisstärke gemischt wird oder indem die SCA im amorphen Zustand, bsw. in sprühgetrockneter Form, zugemischt wird oder indem die SCA in teilkristalliner Form zugemischt wird und nachfolgend bei der Aufbereitung der Basisstärke aufgeschlossen wird oder indem die SCA bei der Aufbereitung der Basisstärke durch Einsatz von entzweigenden Enzymen direkt aus der Basisstärke erhalten wird. Ähnliche Vorteile werden erhalten, wenn die Basisstärke mit weiteren Amylasen wie  $\alpha$  Amylase behandelt wird. Dadurch wird das Molekulargewicht reduziert und die Kristallisierbarkeit verbessert. Ausserdem können beim Einsatz von SCA Netzwerke auch bei Bedingungen erhalten werden, wobei ohne SCA keine Netzwerke entstehen würden, bsw. bei tiefen Wassergehalten und tiefen Temperaturen, wo die Basisstärke in einem amorphen, quasi eingefrorenen Zustand vorliegt. Vorteilhafte Anteile an SCA bezogen auf die gesamte Stärke in Gew.% liegen im Bereich 1 – 95, vorzugsweise 2 – 70, noch bevorzugter 3 – 60, am bevorzugtesten 4 – 50.

Zur Herstellung von langsam verdaulichem stärkehaltigem Lebensmittel wird in einem ersten Schritt die Basisstärke auf einen mindestens teilweise gelatinisierten oder mindestens teilweise plastifizierten Zustand eingestellt. Von Vorteil ist, wenn in diesem Zu-



stand SCA möglichst molekulardispers in der Basisstärke verteilt vorliegt. Dies wird durch bekannte Koch- und Mischverfahren erreicht. Besonders vorteilhaft ist die Aufbereitung mittels Extrusion.

Aus dem aufbereiteten Zustand, wobei die Stärke mindestens teilweise im amorphen Zustand vorliegt, wird durch eine Konditionierung die Netzbildung ausgelöst und somit die Stärke in eine langsam verdauliche Form überführt. Dabei sind die Parameter der Konditionierung wichtig für die Ermöglichung der Bildung von vorteilhaften Netzwerken und für das Ausmass der Reduktion der Hydrolysegeschwindigkeit. Die wesentlichen Parameter der Konditionierung sind Wassergehalt  $W_o$ , Temperatur  $T_k$  und Zeit  $t_k$ . Diese Parameter sind abhängig von der Rezeptur (Art der Basisstärke, gegebenenfalls ein Anteil an SCA). Es wurde gefunden, dass bezüglich der vorteilhaften Parameter in etwa folgende allgemeine Bedingungen gelten: Der Wassergehalt  $W_o$  in Gew.% während der Konditionierung liegt im Bereich 10 – 90, vorzugsweise 14 – 70, noch bevorzugter 16 – 60, am bevorzugtesten 18 – 50. Mit abnehmendem Wassergehalt werden engmaschigere Netzwerke, gekennzeichnet durch einen tiefen Quellgrad  $Q$ , erhalten, die für die Reduktion der Hydrolysegeschwindigkeit vorteilhaft sind. Weiter sind tiefere Wassergehalte vorteilhaft, weil das Endprodukt meist einen Wassergehalt  $< 30\%$  aufweist und daher weniger Prozesswasser wieder entfernt werden muss.

In Bezug auf eine Referenz Temperatur  $T_o$  liegt die Differenz  $T_k - T_o$  in  $^{\circ}\text{C}$  im Bereich 20 – 150, vorzugsweise 35 – 135, noch bevorzugter 50 – 120, am bevorzugtesten 70 – 100, wobei zwischen  $T_o$  und  $W_o$  folgender Zusammenhang gilt:

$W_o$	[%]	10	15	20	25	30	35	40	45	50	55	60	65	70	80	90
$T_o$	[ $^{\circ}\text{C}$ ]	98	55	23	-3	-24	-41	-55	-67	-78	-87	-95	-102	-108	-119	-128

Tabelle 1

Für Wassergehalte  $W_o$  zwischen den angegebenen Werten gelten interpolierte Werte für  $T_o$ . Liegen die unteren Grenzen von  $T_k$  entsprechend der vorteilhaften Temperaturintervalle bei Temperaturen  $\ll 0^{\circ}\text{C}$ , so gilt als untere Grenze für  $T_k$  die Temperatur knapp über dem Gefrierpunkt der Stärke-Wasser Mischung (ca.  $-10^{\circ}\text{C}$ ). Mit abnehmendem Wassergehalt  $W_o$  werden vorteilhaft höhere Temperaturen  $T_k$  eingesetzt.

Die Konditionierungszeit  $t_w$  in h liegt im Bereich 0 – 24, vorzugsweise 0.1 – 12, noch bevorzugter 0.25 – 6, am bevorzugtesten 0.5 – 3. Eine Konditionierungszeit von 0h bedeutet hier, dass dann keine spezielle Konditionierung durchgeführt wird und die gewünschte Reduktion des GI durch eine Modifikation von bestehenden Prozessfenstern und/oder durch die Zugabe von SCA erreicht wird. Es sind selbstverständlich auch Konditionierungszeiten > 24h anwendbar, die angegebenen vorteilhaften Bereich beziehen sich auf wirtschaftlich optimierte Verfahren, wobei möglichst kurze Prozesszeiten vorteilhaft sind.

Beim Einsatz von SCA kommen vorteilhaft eher die höheren Temperaturen  $T_k$ , die tieferen Wassergehalte  $W_o$  und die kürzeren Zeiten  $t_k$  zur Anwendung, während ohne Einsatz von SCA die Verhältnisse umgekehrt sind. Die Parameter der Konditionierung  $W_o$  und  $T_k$  können auch einen zeitlichen Verlauf aufweisen und dies ist insbesondere vorteilhaft, wenn die Konditionierung mit einem Trocknungsvorgang kombiniert wird, womit das Verfahren vereinfacht und wirtschaftlich optimiert werden kann.

Die Auswahl der geeigneten Konditionierungsparameter ist wichtig, um grosse Effekte, d.h. ausgeprägte Reduktionen der Hydrolysegeschwindigkeit  $H_o$  in möglichst kurzer Zeit zu erhalten. So kann bsw. beim Einsatz von SCA im Wassergehaltsbereich von etwa 20 – 35% durch eine Konditionierung bei 50°C während einer halben Stunde dieselbe Reduktion der Hydrolysegeschwindigkeit  $H_o$  erreicht werden, wie sie für Rezepturen ohne SCA im Wassergehaltsbereich von etwa 30 – 50% durch eine Konditionierung bei 25°C während 24h resultiert. Hohe Thermostabilität wird bei hohem Anteil an Amylose und/oder bei Konditionierungen erhalten, die bei hohen Temperaturen durchgeführt werden.

Im Folgenden werden die Bedingungen für spezifische Verfahren erläutert, wodurch reduzierte Verdauungsgeschwindigkeiten erhalten werden können. Daraus geht beispielhaft hervor, wie Prozesse im Hinblick auf eine Reduktion der Verdauungsgeschwindigkeit zu modifizieren sind. Die dabei offenbarten Strategien und Methoden können verallgemeinernd auch auf Verfahren angewandt werden, die hier nicht explizit erläutert werden.

### Pellet-to-Flakes Extrusion-Cooking (PFEC)

Im PFEC Verfahren werden typischerweise Cerealien Flakes hergestellt. Es können grundsätzlich dieselben Rezepturen und Prozesse eingesetzt werden, wie dies bei herkömmlichen Produktionsverfahren üblich ist. Im Unterschied dazu werden zur Einstellung von langsam verdaulichen Varianten einige kritische Verfahrensparameter angepasst. In einem ersten Schritt werden traditionell die Rezepturkomponenten mittels Extrusion Cooking aufbereitet, wobei die Stärke praktisch vollständig aufgeschlossen wird. Vorteilhaft ist im Sinne der Erfindung ein teilweiser Aufschluss im Bereich von etwa 60 – 99%. Die nicht aufgeschlossenen Strukturen können bei nachfolgenden Konditionierungen zur Ausbildung von Netzwerken den Konditionierungseffekt verstärken. Vorteilhaft ist, wenn am Ende der Extrusion SCA vorzugsweise molekulardispers in der Stärke vorliegt. An der Düse werden mit Heissabschlag Pellets erhalten. Vorteilhaft ist ein Wassergehalt  $W_o$  der Pellets in Gew.% im Bereich 15 – 40, vorzugsweise 18 – 35, noch bevorzugter 19 – 30, am bevorzugtesten 20 – 25. Innerhalb dieser Wassergehaltsbereiche kann eine Konditionierung durchgeführt werden, wodurch die Hydrolysegeschwindigkeit deutlich reduziert werden kann. Die Konditionierungstemperatur  $T_k$  ergibt sich in Abhängigkeit von  $W_o$  aus Tabelle 1 und den angegebenen Intervallen für  $T_k - T_o$ . Bei  $W_o = 25\%$  ist  $T_o = -3^\circ\text{C}$  und liegt  $T_k$  in  $^\circ\text{C}$  im Bereich 17 – 147, vorzugsweise 32 – 132, noch bevorzugter 47 – 117, am bevorzugtesten 67 – 97. Die Angaben zu bevorzugten Konditionierungszeiten  $t_k$  können ebenfalls aus den Angaben zu den allgemeinen bevorzugten Konditionierungsbedingungen entnommen werden. Insbesondere bevorzugt sind die hohen Konditionierungstemperaturen der allgemeinen Konditionierungsbedingungen, da dann thermisch stabilere Kristallite gebildet werden, die die nachfolgenden Verfahrensschritte, wobei hohe Temperaturen zum Einsatz kommen überstehen können. Diese Konditionierungsphase wird auch bei konventionellen Verfahren gegebenenfalls eingesetzt, um den Wassergehalt der Pellets zu equilibrieren. Allerdings sind die Parameter dabei nicht daraufhin optimiert (Wassergehalt zu tief, Temperaturen zu tief, Zeit zu kurz), um im Sinne der Erfindung vorteilhafte Netzwerke zu erhalten. Jedoch reichen die traditionellen Bedingungen aus, um zumindest bei SCA aufweisenden Rezepturen eine zumindest moderate Reduktion der Hydrolysegeschwindigkeit zu erhalten.

Beim nachfolgenden Flaking Prozess werden die Pellets mit Temperaturen im Bereich von etwa 40 – 60°C zu Flakes umgeformt. Im nächsten Schritt werden die Flakes in einem Ofen getrocknet. Unter den üblichen Bedingungen liegen zu Beginn der Trocknung die Wassergehalte bei 18 – 20% und die Ofentemperaturen bei etwa 220 – 300°C. Unter diesen Bedingungen werden zuvor eingestellte vorteilhafte Netzwerke grossteils zerstört. Dennoch kann dieser Prozessschritt vorteilhaft genutzt werden um eine weitere Konditionierung zur Reduktion der Hydrolysegeschwindigkeit durchzuführen und voreingängig eingestellte Netzwerke zu erhalten. Dies wird erreicht, indem die Trocknung bei tieferen Temperaturen und verlangsamt durchgeführt wird. Vorteilhaft ist die Relation zwischen der Ofentemperaturen  $T_k$  in Funktion des Wassergehalts  $W_o$  während der Trocknung dadurch gekennzeichnet, dass  $T_k - T_o$  in °C im Bereich 50 – 120, noch bevorzugter im Bereich 70 – 100 liegt, wobei sich  $T_o$  in Funktion des Wassergehalts  $W_o$  aus Tabelle 1 ergibt. Somit werden bestehende Netzwerke nicht geschädigt und kann die Netzwerkdicke weiter erhöht werden. Die Konditionierungs- bzw. Trocknungszeiten entsprechen den bei den allgemeinen Konditionierungsbedingungen angegebenen Trocknungszeiten. Im Anschluss an die Trocknung, wobei der Endwassergehalt in Gew.% im Bereich von etwa 7 – 13, vorzugsweise von 9 – 11 liegt wird getoastet, wobei eine gepuffte Struktur eingestellt werden kann und die Ausbildung des Geschmacks und der Farbe erfolgt. Die Ofentemperaturen in °C liegen dabei im Bereich von 160 – 300, vorzugsweise 180 – 260, am bevorzugtesten 190 – 240. Beim Puffen wird die Netzwerkdicke mit zunehmender Temperatur zunehmend reduziert, weshalb vorteilhaft möglichst tiefe Temperaturen angewendet werden. Dieser Effekt kann auch durch besonders stabile Kristallite, durch Einsatz von SCA und/oder einen Einsatz von Stärken mit einem Amylosegehalt in % > 30, vorzugsweise > 50 minimiert werden. Ein Puffen muss nicht notwendigerweise durchgeführt werden. Maximale Reduktionen der Hydrolysegeschwindigkeiten von << 200%/h, bsw. von 20%/h werden erhalten, wenn die Ofentemperatur unterhalb der Puff-Temperatur eingestellt wird. Solche Flakes sind ebenfalls attraktiv und insbesondere für Diabetiker geeignet.

In einer Variante des PFEC können anstelle der Pellets nach der Extrusion direkt durch Schneidverfahren Flakes hergestellt werden, die anschliessend gebacken und/oder gepufft werden. Die für das PFEC Verfahren angegebenen Konditionierungsbedingungen

sind auch auf diese Variante analog übertragbar. Somit können bsw. langsam verdauliche Chips erhalten werden.

#### Direct-Expansion Extrusion-Cooking (DEEC)

Im DEEC Verfahren werden gepuffte Cerealien und Snacks hergestellt, wobei das Puffen direkt im Anschluss an die Extrusion erfolgt. Bei der Modifikation dieses Verfahrens zur Reduktion der Hydrolysegeschwindigkeit können grundsätzlich wiederum dieselben Rezepturen und Verfahrensschritte eingesetzt werden, die traditionell üblich sind. Auch hier ist von Vorteil, wenn der Aufschluss im Unterschied zu den Standardverfahren nicht vollständig ist. Nach dem Puffen liegt der Wassergehalt typischerweise im Bereich von 7 – 10%. Im Sinne der Erfindung sind höhere Wassergehalte vorteilhaft, insbesondere Wassergehalte in % im Bereich 8 – 30, vorzugsweise 10 – 25, noch bevorzugter 12 – 22, am bevorzugtesten 13 – 20. Dies kann einerseits erreicht werden, indem der Wassergehalt während der Extrusion erhöht wird und/oder indem nach dem Puffen der Wassergehalt bsw. durch Konditionierung bei einer entsprechenden Luftfeuchtigkeit erhöht wird. Die gegenüber dem Standardverfahren höheren Wassergehalte sind vorteilhaft, um in einem nachfolgenden Konditionierungsprozess hohe Netzwerkichten zu erhalten. Vorteilhaft ist die Relation zwischen der Konditionierungstemperatur  $T_k$  in Funktion des Wassergehalts  $W_o$  während der Konditionierung dadurch gekennzeichnet, dass  $T_k - T_o$  in °C im Bereich 50 – 120, noch bevorzugter im Bereich 70 – 100 liegt, wobei sich  $T_o$  in Funktion des Wassergehalts  $W_o$  aus Tabelle 1 ergibt. Die Konditionierungs- bzw. Trocknungszeiten entsprechen den bei den allgemeinen Konditionierungsbedingungen angegebenen Trocknungszeiten. Bei den Standardverfahren wird nach dem Puffen eine Trocknung durchgeführt. Dieser Vorgang kann entsprechend den gegebenen Angaben modifiziert und zur Konditionierung genutzt werden.

#### Flakes aus Flaking Grits

Bei diesem traditionellen Verfahren werden ausgehend von groben Flaking Grits nach dem Kochen und teilweise mehreren Temperungsstufen Flakes geformt, die anschließend in ähnlicher Art und Weise weiterverarbeitet werden wie die zu Pellets geformten Flakes im PFEC Verfahren. Infolge der Ähnlichkeit der Verfahren können die beim PFEC angegebenen Bedingungen zur Ausbildung von vorteilhaften Netzwerken analog auch auf dieses Verfahren angewendet werden. Ein wesentlicher Unterschied betrifft

jedoch die Variante mit SCA aufweisenden Rezepturen. Da aus jeweils einem Flaking Grit schliesslich ein Flake hergestellt wird, entfällt die Möglichkeit zur Einmischung von SCA mittels Mischverfahren. Allerdings kann beim Batch Cooking Prozess, wo die Flaking Grits während rund 1h gekocht und gelatinisiert werden, eine wässrige Lösung von SCA zugeführt werden und so eine Diffusion der SCA in die Grits hinein stattfinden, wodurch ebenfalls eine molekulardisperse Mischung von SCA mit der Basisstärke eingestellt werden kann. Eine weitere Variante besteht darin, dass entzweigende Enzyme eingesetzt werden, sodass die SCA direkt aus der Stärke des Grits am richtigen Ort gebildet wird. Die teilweise Entzweigung kann vor oder in einer Anfangsphase des Batch Cookings erfolgen oder danach, indem bsw. eine Enzymlösung auf die gekochten Grits gesprüht wird.

#### Backverfahren

Die allgemeinen Konditionierungsbedingungen können auch auf verschiedene Backverfahren angewendet werden, um langsam verdauliche Produkte zu erhalten. Da in den meisten Fällen der Wassergehalt  $W_o$  während dem Backen abnimmt, sind die Konditionierungen zeitlich variabel auf den jeweils aktuellen Wassergehalt  $W_o$  zu beziehen. Insbesondere werden hier Backverfahren erwähnt, wobei hohe Wassergehalte  $W_o$  zum Einsatz kommen, wie bsw. beim Backen von extrudierten Chips oder Pringles, welche zu Beginn des Backens einen Wassergehalt  $> 30\%$  aufweisen. In diesen Fällen ist es sehr schwierig vorgängig eingestellte Netzwerke beizubehalten. Es können jedoch vorteilhafte Netzwerke erhalten werden, wenn im Verlauf der Abnahme des Wassergehalts während dem Backen, bei einem Wassergehalt  $W_o < 30\%$  die Ofentemperatur auf den entsprechend den allgemeinen Konditionierungsbedingungen relevanten Temperaturbereich für  $T_k$  bei  $W_o$  reduziert wird. Bei  $W_o = 15\%$  liegt dieser Temperaturbereich am bevorzugtesten bei  $125 - 155^\circ\text{C}$ . Dies bedeutet, dass die Produkte auf einer entsprechend reduzierten Ofentemperatur fertig gebacken werden. Diese Vorgehensweise kann auf Backwaren angewendet werden, die am Ende des Backens einen Wassergehalt von etwa  $20\%$  aufweisen. Auch bei dieser Produktgruppe kann mit einem Anteil an SCA der Effekt ausgeprägter und in kürzerer Zeit erhalten werden.

Beim Backen von Brot liegt der Endwassergehalt typischerweise im Bereich von  $40 - 50\%$ . Bei den üblichen Temperaturen im Brot während dem Backen kann kein Netzwerk

gebildete werden. Beim Einsatz von SCA kann jedoch im Verlauf des Abkühlens und auch bei Lagerung, am bevorzugtesten bei 3 – 33°C (bei  $W_o = 45\%$ ), also im Bereich der Raumtemperatur innerhalb 20 – 60min ein Netzwerk entstehen, wodurch der GI der Krume deutlich reduziert wird. Die Kruste kann bereits beim Backen ein Netzwerk ausbilden, da der Wassergehalt hier sehr viel tiefer liegt. Somit wird auch eine erhöhte Knusprigkeit und länger anhaltende Frische erhalten, d.h. bei Feuchtigkeitsaufnahme aus der Atmosphäre oder aus der Krume bleibt die Kruste länger knusprig. Der Einsatz von SCA kann z.B. erfolgen, indem eine wässrige Lösung von SCA bei der Herstellung des Teigs zugeführt wird oder indem eine Lösung von entzweigenden Enzymen zugeführt wird, die bei Aufgehen des Teigs die SCA an Ort und Stelle aus dem Mehl bereitstellen.

#### Eigenschaften

Infolge von in situ erzeugten Stärke Netzwerken kann die Verdauungsgeschwindigkeit in einem weiten Bereich eingestellt und insbesondere gegenüber einem analogen stärkehaltigen Lebensmittel, das konventionell hergestellt wurde, reduziert werden. Die anfängliche in vitro Hydrolysegeschwindigkeit  $H_o$  steht in direktem Zusammenhang mit dem GI (vergl. Fig. 4), ist aber sehr viel einfacher und genauer bestimmbar, weshalb hier diese Grösse zur Charakterisierung des Verdauungsverhaltens benutzt wird. Zur Problematik von aus in vivo Versuchen erhaltenen GI Werten wird auf Am J Clin Nutr 2002; 76:5-56 (International table of glycemic index and glycemic load values: 2002, Seite 6: Why do GI values for the same types of foods sometimes vary) verwiesen.

Der Grad der Reduktion von  $H_o$  in % beträgt  $> 10$ , vorzugsweise  $> 20$ , noch bevorzugter  $> 30$ , am bevorzugtesten  $> 50$ . Bei Corn Flakes bsw. konnte bei einer zu klassischen Corn Flakes vergleichbaren Rezeptur  $H_o$  in %/h von 800, 600, 380, 320 und 190 (vergleiche Tabelle 2, Nr. 57-4, 58-1 bis 58-4) eingestellt werden, während konventionelle, klassische Corn Flakes einen Wert von 900 aufweisen, womit also die erreichte Reduktion in % bei 11, 33, 58, 64 und sogar 79% lag. Unter den verschiedenen Typen von erhältlichen Corn Flakes gibt es auch Produkte, die ein  $H_o$  von  $< 900\%/h$  aufweisen, bsw. haben Vollkorn Corn Flakes einen Wert von etwa  $750\%/h$ . Auch bei diesem Typ kann durch die Anwendung der in situ Technologie  $H_o$  reduziert werden, wobei dann als Vergleichsgrösse für die Reduktion von  $H_o = 750\%/h$  gilt. Hiermit soll auch verdeutlicht

werden, wie die Bezeichnung „analoges stärkehaltiges Lebensmittel“ zu interpretieren ist. In den meisten Fällen ist damit eine analoge Rezeptur gemeint, eine Analogie bezüglich Verfahren wird dabei ebenfalls verstanden, wobei die für die in situ Technologie typischen Variationen bezüglich Rezeptur (insbesondere Einsatz von SCA) und bezüglich Verfahren als innerhalb der Analogie sich befindend verstanden werden.

Mit dem Grad der Reduktion von  $H_o$  ist jeweils eine Zunahme des Anteils an Resisten-ter Stärke verbunden. Der durch die Kristallite erzeugte Anteil dieser Resistenten Stärke in % liegt bevorzugt bei 1 – 25, noch bevorzugter bei 2 – 20, am bevorzugtesten bei 3 – 15.

Zur Reduktion von  $H_o$  wird vorteilhaft ein Anteil SCA eingesetzt und eine spezifische Konditionierung zur Ausbildung von vorteilhaften Stärke Netzwerken durchgeführt. Allerdings ist dies nicht zwingend. Einerseits kann auch ohne einen Anteil an SCA bei geeigneter Konditionierung bereits eine ausreichende Reduktion von  $H_o$  erhalten werden und andererseits können beim Einsatz von SCA auch ohne spezifische Konditionierungen bei den konventionellen Prozessbedingungen vorteilhafte Netzwerke entstehen.

Besonders vorteilhaft ist eine Phase von konstanter Hydrolysegeschwindigkeit während einer möglichst langen Zeitdauer. Dies entspricht einer zeitlich konstanten Zufuhr von Glucose für den Organismus. Vorteilhaft weisen die erfindungsgemässen stärkehaltigen Lebensmittel eine konstante oder nahezu konstante Hydrolysegeschwindigkeit in %/h von < 600, vorzugsweise < 450, noch bevorzugter < 300, am bevorzugtesten < 150 auf. Die Dauer der konstanten Hydrolysegeschwindigkeit liegt dabei in min bei > 10, vorzugsweise > 15, noch bevorzugter > 20, am bevorzugtesten > 30. In Figur 1 bsw. wurde für die Rezeptur WS 77-1 in vitro eine konstante Hydrolysegeschwindigkeit von rund 110%/h während 30min erhalten. Der Zeitmassstab ist in vivo im Vergleich zu in vitro um einen Faktor von etwa 5 - 8 gedehnt, sodass die angegebenen Zeiten in vivo einer beträchtlichen Zeitdauer entsprechen, während der eine für den Organismus konstante Glucose Zufuhr stattfindet.

Die Ausbildung von Stärke Netzwerken ist mit der Reduktion des Quellgrads der Stärke Phase verbunden, wodurch der Zutritt von Amylasen während der Verdauung erschwert



wird. Von Vorteil sind Quellgrade Q im Bereich 1.1 – 5, vorzugsweise 1.2 – 4.5, noch bevorzugter 1.25 – 3, am bevorzugtesten 1.27 – 2. .

Eine wichtige Eigenschaft der erzeugten Stärke Netzwerke ist die Schmelztemperatur der das Netzwerk knüpfenden Kristallite, insbesondere wenn das Netzwerk während der Herstellung erzeugt wird und nachfolgend starke thermische Beanspruchungen stattfinden, oder wenn das Lebensmittel vor dem Konsum thermisch beansprucht wird. Bezüglich der thermischen Beanspruchung während der Herstellung kann eine Stabilität der Kristallite gewährleistet werden, wenn die Temperatur bei einem bestimmten Wassergehalt  $W_0$  den bei den allgemeinen Konditionierungsbedingungen innerhalb den dort angegebenen Temperaturbereichen sich befindet. Je höher die Schmelztemperatur der Kristallite, umso höher kann die thermische Beanspruchung sein, ohne das Netzwerk zu schädigen. Bei hohen Schmelztemperaturen können die Bereiche gegebenenfalls nach oben auch überschritten werden. Die Schmelztemperatur der Kristallite wird zweckmässig mittels DSC bestimmt und liegt vorteilhaft in °C bei > 60, vorzugsweise > 70, noch bevorzugter > 80, am bevorzugtesten > 90. Hohe Schmelztemperaturen werden bei hohen Konditionierungstemperaturen, beim Einsatz von SCA, wobei die Thermostabilität mit dem Polymerisationsgrad DP bis zu Werten von DP um 300 zunimmt, und beim Einsatz von Basisstärken mit bevorzugten Amylosegehalten.

Bei knusprigen Lebensmitteln wie bsw. gepufften Flakes und Snacks ist der Grad der Knusprigkeit eine sehr bedeutende Eigenschaft. Bei der Herstellung von Corn Flakes sind die neueren kontinuierlichen Extrusionsverfahren wesentlich einfacher und kostengünstiger als das traditionelle Batch-Cooking Verfahren, wo Flaking Grits eingesetzt werden. Dennoch wird vielfach auch heute noch das Batch-Cooking Verfahren eingesetzt, weil dabei die Knusprigkeit ausgeprägter ist. Es wurde nun mittels vergleichender organoleptischer Tests gefunden, dass ausgebildete Stärke Netzwerke die Knusprigkeit deutlich verbessern. Dies ist einerseits der Anwesenheit der Kristallite zuzuschreiben, andererseits verlangsamt das Netzwerk auch die Aufnahme von Wasser, wodurch die Knusprigkeit sowohl erhöht, als auch länger anhaltend eingestellt werden kann, bsw. bleiben Corn Flakes mit ausgebildeten Netzwerken in der Milch länger knusprig. Bei der Wasseraufnahme aus der Atmosphäre ist die Situation ähnlich. Daher weisen die mittels Stärke Netzwerken hinsichtlich einer reduzierten Verdauungsgeschwindigkeit modi-

fizierten stärkehaltigen Lebensmittel, sofern diese Knusprigkeit aufweisen, eine verbesserte und eine länger anhaltende und bei Aufnahme von Wasser eine weniger stark abfallende Knusprigkeit auf. Somit ist es bsw. möglich, mittels Extrusion Corn Flakes zu erhalten, die gegenüber den im Batch-Cooking Verfahren erhaltenen Corn Flakes anstelle von schlechteren, gleichwertige und sogar verbesserte Knusprigkeitseigenschaften zeigen.

### Anwendungen

Die in situ Technologie kann in ihren Varianten grundsätzlich auf beliebige stärkehaltige Lebensmittel angewendet werden. In der folgenden, nicht einschränkend zu verstehenden Aufzählung werden die wichtigsten Produktgruppen und Produkte genannt, die mittels der in situ Technologie als analoge, langsamer verdaubare Lebensmittel erhalten werden können: Flaked sowie gepuffte Cereals wie bsw. Corn Flakes, Vielkorn Flakes, Flakes mit hohem Faseranteil, Crisp Reis et.; Snacks und Crisps wie bsw. Chips, insbesondere Kartoffel, Mais und Mexikanische Chips (Tortilla Chips), Kartoffel Sticks und Ringe et., gebackene Snacks, im engeren Sinne Stärke basierte Snacks, Masa Snacks, frittierte Snacks; Biskuits, Crackers, Zwiebacke, Brote, Kartoffelflocken und Kartoffelgranulat, Tiernahrung, insbesondere Haustiernahrung. Bei den meisten dieser Produkte ist die Knusprigkeit eine bedeutende Produkteigenschaft, welche mit der in situ Technologie ebenfalls verbessert werden kann.

Figur 1: Hydrolysekurven von langsam verdaulichen Corn Flakes

Figur 2: Hydrolysekurven von langsam verdaulichen Kartoffel Snacks

Figur 3: Hydrolysekurven von langsam verdaulichen Maisplättchen

Figur 4: Korrelation zwischen der anfänglichen Hydrolysegeschwindigkeit  $H_0$  und dem Glyzemischen Index (GI)

### Beispiel 1

Mit diesem Beispiel zur Herstellung von langsam verdaulichen Corn Flakes soll die Anwendung der in situ Technologie auf das Pellet-to-Flakes Extrusion-Cooking (PFEC) Verfahren gezeigt werden. In einem Brabender Knetter mit einer 50ml Knetkammer wurden die Rezepturen WS 77-0 bis WS 77-2, WS 78-0 und WS 78-1 (vergleiche Tabelle 2), bestehend im trockenen Zustand aus 91% Maismehl, 7.4% Zucker, 1.4% Salz und

0.2% Malz, bei einem Wassergehalt von 31%, einer Drehzahl von 110upm und einer Massentemperatur von bis zu 105°C während 6 – 8min plastifiziert. Bei SCA aufweisenden Rezepturen, wobei ein Anteil des Maismehls durch SCA ersetzt wurde, wurde die SCA im sprühgetrockneten Zustand zugegeben. Die homogenisierte Knetmasse wurde in einer Presse zu Filmen von 0.25mm Dicke gepresst. Diese Filme mit Wassergehalten wo wurden entsprechend den Angaben in Tabelle 2 konditioniert, indem sie in Saran Folie verpackt und bei 75 bis 85°C 30min gelagert wurden. Danach wurden die Filme in Flakes geschnitten und diese gegebenenfalls gepufft und getoastet (10% Wassergehalt, 240°C, 45s). In Fig. 1 sind die Hydrolysekurven der erhaltenen Corn Flakes im Vergleich mit Referenz Kurven von traditionellen Kellogg's Corn Flakes (Batch-Cooking Verfahren, analoge Rezeptur, bei extrudierten Corn Flakes wird eine sehr ähnliche Kurve erhalten, mit nur geringfügig höherer Ho), Vollkornbrot, Pumpernickel bzw. Roggenschrotbrot und nativer Maisstärke dargestellt. Die Kurve zu WS 77-0 entspricht dem Zustand der Flakes nach Konditionierung und vor dem Puffen und Toasten. Dieser Zustand weist ein Ho von nur 76%/h auf, die Hydrolysekurve liegt nur wenig oberhalb der Kurve von nativer Maisstärke. Nach dem Puffen und Toasten steigt Ho auf einen Wert von 180%/h (WS 77-1). Dies ist immer noch ein sehr viel tieferer Wert als der Wert von rund 900%/h von Kellogg's Corn Flakes. Die Zunahme von Ho ist in der gepufften feinen zellulären Struktur der Flakes begründet, wodurch die Diffusionsstrecken für die Enzyme verkürzt werden. Wird die Ofentemperatur etwas gesenkt, damit der Puff Effekt unterbleibt, aber dennoch ein Backen stattfindet, ist die Zunahme von Ho gegenüber WS 77-0 nur etwa halb so gross wie bei WS 77-1. Bei WS 77-2 wurde ebenfalls von dem Zustand von WS 77-0 ausgegangen, doch war der Wassergehalt beim Puffen-Toasten anfänglich um 2% höher. Dadurch konnte in diesem Falle ein partielles Schmelzen der Kristallite stattfinden wodurch die Netzwerkdicke reduziert wurde. Doch auch bei diesem Produkt ist der Wert von Ho mit rund 300% immer noch sehr tief im Vergleich mit dem analogen konventionellen Produkt. Um dieselbe Reduktion mit einem low GI Ingredienz mit einem sehr tiefen Wert von Ho von 20%/h zu erreichen, müsste der Anteil des Ingredienz rund 60% betragen. Dieses Beispiel zeigt deutlich den Vorteil der Reduktion des GI mittels der in situ Technologie gegenüber dem Einsatz eines low GI Ingredienz. Bei den Kurven WS 78-0 und WS 78-1 ist die Situation ähnlich wie bei WS 77-0 und WS 77-1, mit dem Unterschied eines nur halb so grossen Anteils an SCA und etwas modifizierten Konditionierungsbedingungen. Die Reduktion bei der gepufften

Probe WS 78-1 ist immer noch gross, der Wert von  $H_0$  liegt mit 480%/h etwas unterhalb dem Wert von Vollkornbrot (530%/h) und deutlich unterhalb dem Wert von Vollkorn Corn Flakes (rund 750%/h).

## Beispiel 2

Mit diesem Beispiel zur Herstellung von langsam verdaulichen Kartoffel Snacks soll die Anwendung der in situ Technologie auf das Direct-Expansion Extrusion-Cooking (DEEC) Verfahren gezeigt werden. Eine Rezeptur bestehend im trockenen Zustand aus 30% Kartoffelmehl, 69% Kartoffelgranulat und 1% Salz, wobei rezepturabhängig ein Anteil des Mehls durch SAC ersetzt wurde, wurde in einem Kochextruder mit  $L/D = 14$  bei einem Wassergehalt von 24% und einem Energieeintrag von 450kJ/kg extrudiert und das 3mm Extrudat Kopf-granuliert und bei 150°C expandiert, wobei ein Wassergehalt von 13% erhalten wurde. Darauf wurde mittels einer feuchten Atmosphäre der  $W_0$  auf die in Tabelle 2 angegebenen Werte erhöht und bei den angegebenen Parametern konditioniert. Die Hydrolysekurven der erhaltenen expandierten Kartoffel Snack Produkte sind in Fig. 2 dargestellt. Die Kurve KS-0 einer Rezeptur ohne Einsatz von SCA zeigt das Hydrolyseverhalten des gepufften Zustandes ohne eine darauf folgende Konditionierung. Das Produkt KS-0 ist mit  $H_0 = 850\%/h$  daher ausgesprochen schnell verdaulich. Dies ist die Folge davon, dass die extrudierte Schmelze infolge des rasanten Wasserverlusts bei der Expansion fast vollständig im amorphen Zustand erstarrte. Durch eine folgende Konditionierung konnte  $H_0$  auf Werte bis zu etwa 500%/h gesenkt werden, wobei allerdings Wassergehalte  $W_0 > 25\%$  und Zeiten  $t_k > 30\text{min}$  bei Temperaturen  $T_k > 70^\circ\text{C}$  angewendet werden mussten. Eine grössere Reduktion bei einfacher umzusetzenden Konditionierungen wird beim Einsatz von SCA erhalten. Beim Produkt KS-1 wurde 20% SCA eingesetzt. Nach dem Puffen wurde gleichwohl ein hauptsächlich amorpher Zustand mit  $H_0 = 770\%/h$  erhalten. Anschliessend wurde der Wassergehalt, der nach dem Puffen bei rund 13% lag, durch Lagerung bei 70°C in einer Atmosphäre von hoher Luftfeuchtigkeit auf  $W_0 = 17\%$  erhöht. Darauf wurde während 30min eine Konditionierung bei 125°C durchgeführt und konnte also  $H_0$  auf rund 60%/h gesenkt werden. Die Kurven zu den weiteren KS-Proben entsprechen Produkten mit reduziertem Anteil an SCA und modifizierten Konditionierungsbedingungen. Es wird gezeigt, dass ein weiter Bereich zwischen der sehr langsamen Hydrolyse von nativer Maisstärke

bis zur sehr schnellen Hydrolyse des amorphen Zustands mittels der in situ Technologie zugänglich ist und spezifische Charakteristiken gezielt eingestellt werden können.

### Beispiel 3

In Fig. 3 wird der vorteilhafte Einsatz von kurzkettiger Amylose (SCA) gezeigt. Es wurde analog zu den Beispielen 1 vorgegangen, wobei jedoch nur Maismehl, Wasser und gegebenenfalls entsprechend den Angaben in Tabelle 2 ein Anteil SCA in Form einer wässrigen Lösung eingesetzt wurde. Aus der plastifizierten Masse wurden Filme von 0.5mm gepresst. Bei den aus der Tabelle 2 ersichtlichen Werten von  $W_o$  wurden die entsprechenden Konditionierungen durchgeführt, indem der Wassergehalt der Proben mittels Verpackung mit Saran Folie konstant gehalten wurde. Bei einem Anteil von 10% SCA werden bei den Produkten WS 58-1 bis WS 58-4 bei geeigneten Konditionierungsbedingungen und sogar ohne spezifische Konditionierung (WS 58-1) signifikante Reduktionen von  $H_o$  erhalten, während die Wirkung von vergleichbaren Konditionierungen (auf den etwas höheren Wassergehalt  $W_o$  angepasst) bei den analogen Produkten WS 57-1 bis WS 57-4 deutlich geringer ist. Um bei den Produkten WS 57 grössere Reduktionen von  $H_o$  zu erhalten, sind längere Zeiten  $t_k$  notwendig.

### Beispiel 4

Diese Beispiele zeigen die Anwendung der in situ Technologie bei Brotwaren. Weissmehl, Hefe und Salz wurden bei 45% Wassergehalt zu einem Teig geknetet, der Teig wurde 1h liegengelassen, dann bei 240°C während 45min gebacken (BT 7-0). Bei einem nächsten Brotteig wurde bei 37° des vorgewärmten Vorteigs eine Lösung von SCA mit 40°C zugemischt, wobei ein Teil des Wassers über diese Lösung dem bei tieferen Wassergehalt vorgekneteten Teig zugeführt wurde, sodass der Wassergehalt wiederum 45% betrug. Nachdem der Teig homogen fertig geknetet war, wurde er 1h stehengelassen, dann wie BT 7-0 bei 240°C während 45min gebacken (BT 7-2). Bei einem weiteren Brotteig wurde wie bei BT 7-0 vorgegangen, jedoch wurde mit dem Wasser ein entzweigendes Enzym (Promozyme 400L, 400PUN/ml, Novozyme) zugeführt und mit 0.02M Citrat Puffer der pH auf 5 eingestellt. Die Konzentration des Enzyms lag bei 0.5%. Nach 1h stehen lassen wurde der Teig mittels Mikrowelle auf 60°C erwärmt und bei dieser Temperatur während 30min gehalten. Danach wurde wie bei BT 7-0 gebacken. Nachdem die Brote abgekühlt waren, wurden sie 1h bei Raumtemperatur belas-

sen und wurden dann Proben für die Hydrolyse aus der Krume entnommen. Die Referenz-Krume von BT 7-0 wies eine anfängliche Hydrolysegeschwindigkeit  $H_0$  von 850%/h auf, während BT 7-1 einen Wert von 460%/h und BT 7-2 von 530%/h für die Krume ergab. Damit konnte eine signifikante Reduktion der Verdauungsgeschwindigkeit erreicht werden. Die organoleptische Prüfung ergab eine deutlich höhere Knusprigkeit der frischen Kruste bei BT 7-1 und BT 7-2 gegenüber BT 7-0. Zur Untersuchung der Entwicklung der Knusprigkeit wurden die Brote in Polyethylen Taschen eingepackt, so dass aus der Krume die Kruste befeuchtet wurde. Nach 12h wurden die Krusten untersucht. Sie waren bei den modifizierten Broten infolge des Feuchtigkeit-Stress-Tests weniger weich geworden als bei BT 7-0.

#### Beispiel 5

Diese Beispiele zeigen die Anwendung der in situ Technologie bei Kartoffel Chips und Pringles. Als Basisstärke wurde Kartoffelgranulat und Kartoffelflocken im Verhältnis 8 : 2 eingesetzt, 1.4% Salz wurde zugegeben, der Anteil SCA bezogen auf die Stärke insgesamt war 20% und  $W_0$  32%. Bei SCA aufweisenden Mischungen wurde die SCA im Verhältnis 1 : 2 mit Wasser gemischt und bei 160°C im Autoklaven während 5min in eine Lösung überführt. Diese Lösung wurde dann mit einer Temperatur von rund 95°C der mindestens teilweise thermoplastischen Masse der Basisstärke zugeführt, welche in einem Brabender Knetter bei 110upm eine Massentemperatur von 95 – 100°C aufwies. Die homogene Mischung wurde dann zu Filmen von 0.5mm Dicke gepresst. Darauf wurden die Filme auf einen Wassergehalt von 24% getrocknet und bei 210°C während 1min leicht expandiert, wobei der Wassergehalt auf 15% reduziert wurde. Sodann wurden die Proben bei hoher Luftfeuchtigkeit um 95% bei 130°C während 15min weiter gebacken und dann bei 140°C bei tiefer Luftfeuchtigkeit während 3min getrocknet. Bei einem Anteil an SCA von 10% wurde ein  $H_0$  von 410%/h erreicht (CP 5-1), bei 15% von 310%/h (CP 5-2), während konventionelle Kartoffel Chips und Pringles einen Wert von  $H_0$  von rund 880%/h bzw. von 980%/h aufweisen.

#### Beispiel 6

Diese Beispiele zeigen die Anwendung der in situ Technologie bei Kartoffel Flocken. Kommerzielle Kartoffelflocken (Mifloc, Migros) wurden mit Wasser von 70°C angerührt und wurde bezogen auf die trockenen Kartoffelflocken eine 10%-ige Lösung von SCA

von 70°C zugemischt, sodass der Wassergehalt der Mischung bei 80% lag. Die sich ergebende Paste wurde zu einem dünnen Film von etwa 0.2mm gerollt und bei Raumtemperatur bei einer Luftfeuchtigkeit von 84% getrocknet (KF-2). Während die Flocken vor der Behandlung einen Wert von  $H_o$  von rund 820%/h aufwiesen, lag  $H_o$  nach der Behandlung bei 210%/h. Dieselbe Behandlung ohne die Zugabe von SCA ergab ein  $H_o$  von 620%/h (KF-1). Alternativ wurde bei KF-3 der dünne Film von KF-2 bei 110°C auf einen Wassergehalt von 17% getrocknet und dann bei einer Luftfeuchtigkeit von rund 95% bei 120°C während 15min konditioniert und dann getrocknet. Somit wurde ein Wert von  $H_o$  von 540%/h erhalten.

#### Messmethoden

**Hydrolyse Messungen:** Die Hydrolyse Messungen wurde in Anlehnung an die AOAC Methode 2002.02 mittels des Resistant Starch Assay Kit von Megazyme durchgeführt. Zur Hydrolyse wird dabei alpha Amylase und Amyloglucosidase eingesetzt. Diese Methode und der Kit von Megazyme sind für die standardisierte Bestimmung des Anteils an Resistenter Stärke (RS) von Stärke basierten Produkten ausgearbeitet worden. Im Unterschied dazu wurde hier die Hydrolyse nach bestimmten Zeiten, z.B. nach 0.5, 1, 2, 3h et. gestoppt, um den Anteil der verdauten Stärke zu diesem Zeitpunkt zu erhalten. Für die Bestimmung des RS-Anteils wurde der Norm entsprechend während 16h hydrolysiert. Pro Hydrolysezeit wurde jeweils ein Glasröhrchen mit Substrat verwendet. Es hat sich gezeigt, dass diese Vorgehensweise gegenüber der Aliquot Entnahme genauer ist. Nach dem Stoppen der Hydrolyse wurde der Rückstand, d.h. die unverdaute Stärke durch Zentrifugation bei 3000g sedimentiert, getrocknet und gewogen ( $M_1$ ). Aus der Differenz zum trockenen Einwaagegewicht ( $M_0$ ) wurde der Anteil der verdauten Stärke als  $(M_1 - M_0)/M_0$  erhalten. Die so erhaltenen Resultate waren, identisch mit der Bestimmung der unverdauten Stärke mittels GOPOD (Glucose Oxidase-Peroxidase-Aminoantipyrin), wie vergleichende Versuche ergeben haben. Bei Substraten, die neben Stärke und Wasser noch andere Bestandteile aufweisen, kann der lösliche Anteil der nicht-Stärke Bestandteile durch Referenzversuche ohne den Einsatz von Amylasen ermittelt werden und der nicht-lösliche Anteil aus der Differenz des RS Anteils und  $M_1$  nach 16h erhalten werden. Somit kann die Hydrolyse der Stärke Fraktion von den anderen Vorgängen separiert werden.

Die beschriebene Methode zur in vitro Analyse der Hydrolysekinetik kann mit bekannten GI Werten korreliert werden. Dabei wurde gefunden, dass eine gute Korrelation zwischen der anfänglichen Hydrolysegeschwindigkeit  $H_0$  und den entsprechenden GI Werten besteht. Dies ist zu erwarten, da in den allermeisten Fällen der Grossteil der Stärke mit einer Geschwindigkeit  $H_0$  verdaut wird. Der Zusammenhang zwischen  $H_0$  und GI (Glucose = 100) ist in Fig. 4 dargestellt. Der sich aus der Figur für eine bestimmte  $H_0$  ergebende GI Wert ist als Richtwert zu betrachten, weil in vivo gemessene GI Werte meist eine grosse Streuung aufweisen. Hingegen können in vitro Hydrolysegeschwindigkeiten sehr viel einfacher und genauer bestimmt werden, weshalb in dieser Anmeldung auf diese Werte abgestützt wird.

DSC Messungen: Die Differential Scanning Calorimetry (DSC) Messungen wurden mit einem Perkin-Elmer DSC-7 durchgeführt. Das Gerät wurde mit Indium kalibriert. Für die Proben wurden geschlossene rostfreie Stahliegel verwendet. Das Probengewicht war jeweils etwa 60mg und der Wassergehalt der Proben 70%, die Heizrate war 10°C/min. Es wurde jeweils die Peak Temperatur  $T_p$  der Schmelz-Endotherme des kristallinen Anteils der Stärke Proben bestimmt.

Quellung: Die Quellung von Proben von langsam verdaulicher Stärke wurde mittels Plättchen von 1cmx1cm und 0.5mm Dicke durchgeführt. Dabei wurden die Plättchen auf einen Wassergehalt von 10% getrocknet (Gewicht  $G_0$ ) und dann 24h bei Raumtemperatur in deionisiertem Wasser gelagert (Gewicht  $G_1$ ). Der Quellgrad wurde als das Gewicht der gequollenen Probe dividiert durch das Gewicht der trockenen Probe (0% Wasser) erhalten als  $Q = G_1/(0.9 \cdot G_0)$ . Bei gepufften und porösen Proben wurde das nicht gebundene Wasser zur Bestimmung von  $G_1$  durch Zentrifugation bei 3000g von der gequollenen Probe separiert.



### Patentansprüche

1. Langsam verdauliches, stärkehaltiges Lebensmittel, dadurch gekennzeichnet, dass mindestens einmal im Verlauf der Herstellung des Lebensmittels aus einem mindestens teilweise gelatinisierten Zustand in situ ein Stärke Netzwerk erzeugt wird und dieses Stärke Netzwerk im Verlauf weiterer Verarbeitungsschritte mindestens teilweise erhalten bleibt und die DSC-Schmelztemperatur der Kristallite des Stärke Netzwerks bei  $> 60^{\circ}\text{C}$  liegt, sodass die anfängliche Hydrolysegeschwindigkeit ( $H_0$ ) des fertigen Lebensmittels im Vergleich zu einem analogen Lebensmittel, das konventionell hergestellt wird, um  $> 10\%$  reduziert ist.
2. Lebensmittel nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass während mindestens 10min die Hydrolysegeschwindigkeit ( $H_0$ ) konstant oder nahezu konstant ist und gegebenenfalls die konstante Hydrolysegeschwindigkeit  $< 600\ \%/h$  beträgt.
3. Lebensmittel nach mindestens einem der vorangehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass der Quellgrad (Q) im Bereich 1.1 – 5 liegt.
4. Lebensmittel nach mindestens einem der vorangehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass die DSC-Schmelztemperatur der Kristallite des Stärke Netzwerks bei  $> 70^{\circ}\text{C}$  liegt.
5. Lebensmittel nach mindestens einem der vorangehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass das Lebensmittel 1 – 95% kurzkettige Amylose aufweist und insbesondere das Lebensmittel Netzwerk-knüpfende Mischkristallite aufweist, die aus dieser Amylose und der Basisstärke bestehen.
6. Lebensmittel nach mindestens einem der vorangehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass die Konditionierung bei einer Konditionierungstemperatur ( $T_k$ ), bei einem Wassergehalt ( $W_0$ ) durchgeführt wird und in Bezug auf die Refe-

renztemperatur ( $T_o$ ) die Differenz  $T_k - T_o$  in °C im Bereich 20 – 150, vorzugsweise 35 – 135, noch bevorzugter 50 – 120, am bevorzugtesten 70 – 100 durchgeführt wird, wobei die Referenztemperatur ( $T_o$ ) in Funktion vom Wassergehalt ( $W_o$ ) durch folgende Zuordnung gegeben ist:

$W_o$	[%]	10	15	20	25	30	35	40	45	50	55	60	65	70	80	90
$T_o$	[°C]	98	55	23	-3	-24	-41	-55	-67	-78	-87	-95	-102	-108	-119	-128

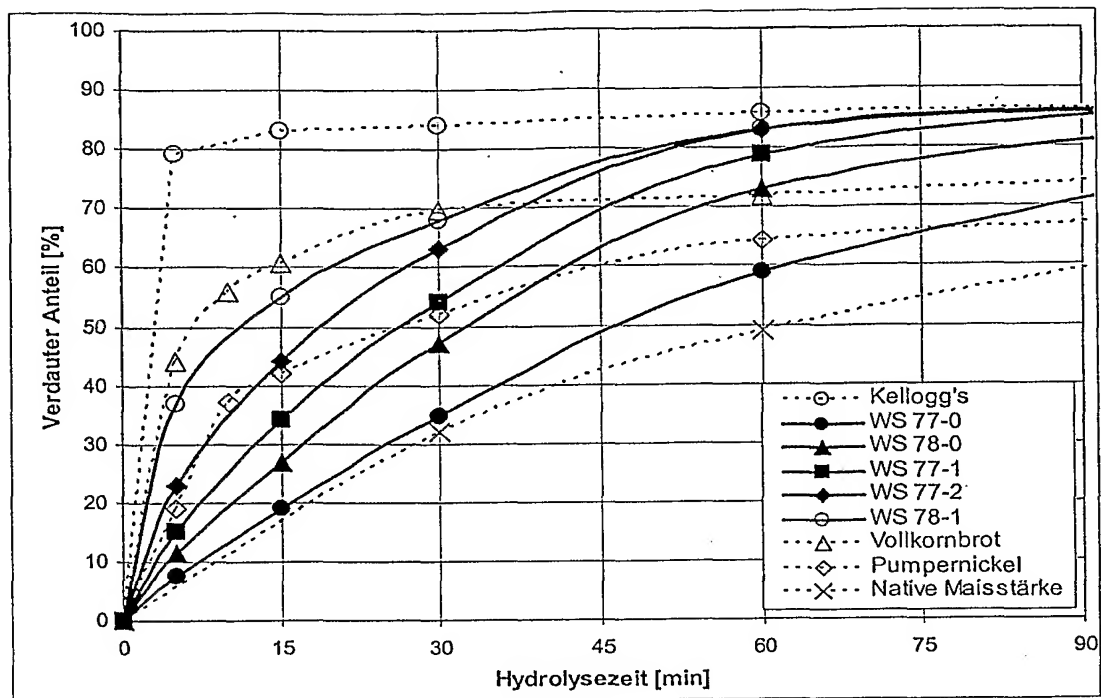
und die Konditionierungstemperatur ( $T_k$  in °C) in jedem Falle  $> -10^\circ\text{C}$  ist.

7. Lebensmittel nach mindestens einem der vorangehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass nach einer erfolgten Netzwerkbildung zu einem späteren Zeitpunkt des Herstellungsverfahrens eine Temperatur  $T = T_o + 150^\circ\text{C}$ , vorzugsweise  $T = T_o + 135^\circ\text{C}$ , noch bevorzugter  $T = T_o + 120^\circ\text{C}$ , am bevorzugtesten  $T = T_o + 100^\circ\text{C}$  nicht überschritten wird, wobei  $T_o$  in Funktion von  $W_o$  durch die in Anspruch 6 aufgeführte Zuordnung zwischen  $T_o$  und  $W_o$  gegeben ist.
8. Lebensmittel nach mindestens einem der vorangehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass das Lebensmittel
  - a) im Pellet-to-Flakes Extrusion-Cooking Verfahren oder einer Variante davon hergestellt wird und vor und/oder während und/oder nach dem Puffen-Toasten eine Konditionierung zur Einstellung eines Stärke Netzwerks durchgeführt wird; oder
  - b) im Direct-Expansion Extrusion-Cooking Verfahren oder einer Variante davon hergestellt wird und nach dem Puffen-Toasten eine Konditionierung zur Einstellung eines Stärke Netzwerks durchgeführt wird; oder
  - c) aus Flaking Grits hergestellt wird und die Konditionierung zur Einstellung eines Stärke Netzwerks vor dem Flaken und/oder während und/oder nach einem darauf folgenden Verfahrensschritt erfolgt; oder
  - d) mittels eines Backverfahrens erfolgt, wobei die Konditionierung zur Einstellung eines Stärke Netzwerks während und/oder bei einem Fertigbacken und/oder nach dem Backen erfolgt.

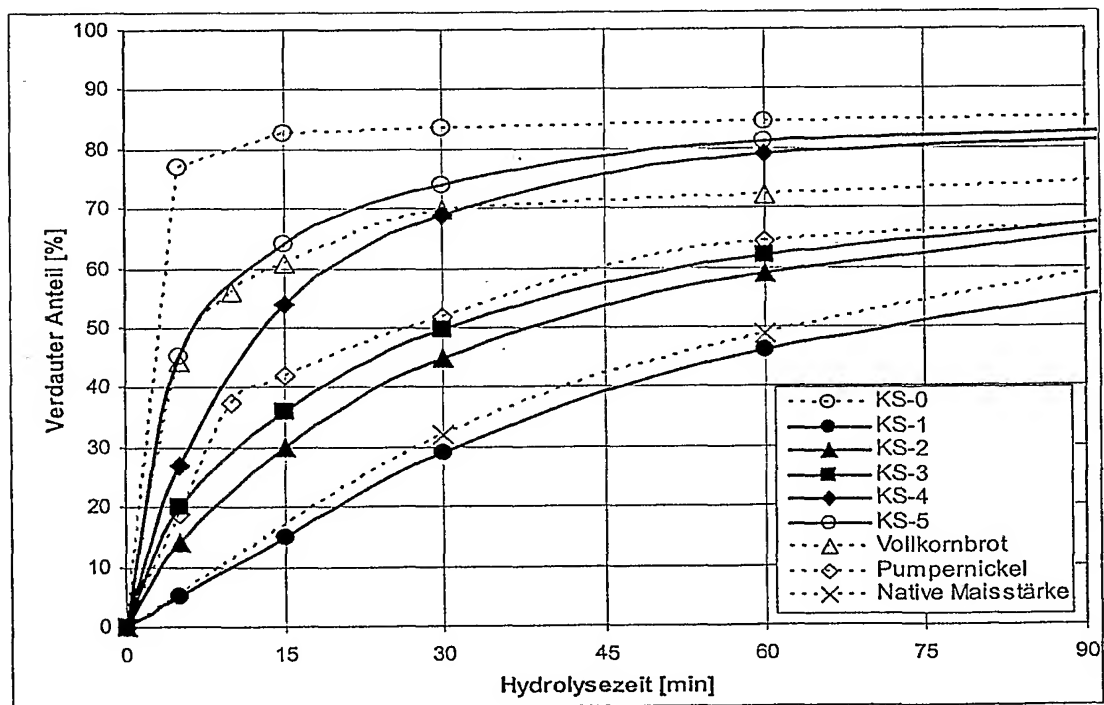
9. Lebensmittel nach mindestens einem der vorangehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass das Lebensmittel aus folgender Gruppe ausgewählt wird: Flaked sowie gepuffte Cereals; Snacks, Crisps und Sticks; Chips, Pringles, gebackene Snacks, frittierte Snacks; Biscuits, Crackers, Zwiebacke; Brote; Kartoffelflocken und Kartoffelgranulat; Tiernahrung, insbesondere Haustiernahrung.
10. Lebensmittel nach einem der vorangehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass das Lebensmittel eine verbesserte Knusprigkeit und/oder eine länger anhaltende Frische aufweist.

Nr.	Basisstärke	SCA	Wo	Kond.	Ho	Q	Tp	RS
		[%]	[%]		[%/h]		[°C]	[%]
Beispiele 1: Corn Flakes								
WS 77-0	Maismehl	20	22	85°C/30min	76	2.1	103	6
WS 78-0	Maismehl	15	24	75°C/30min	108	2.4	98	5
WS 77-1	Maismehl	20	22	85°C/30min	180	2.7	105	5
WS 77-2	Maismehl	20	22	85°C/30min	300	3	103	4
WS 78-1	Maismehl	15	24	75°C/30min	480	3.5	101	3
Beispiele 2: Kartoffel Snack								
KS-0	Kartoffelmehl	0	20	keine	850	> 10	*	1
KS 1	Kartoffelmehl	20	17	125°C/30min	30	1.7	112	7
KS 2	Kartoffelmehl	15	20	110°C/30min	180	2.9	104	5
KS 3	Kartoffelmehl	15	20	110°C/15min	252	3.2	102	4
KS 4	Kartoffelmehl	10	22	90°C/30min	360	2.7	92	3
KS 5	Kartoffelmehl	5	24	80°C/30min	540	3.1	78	2
Beispiele 3: Maisplättchen								
WS 57-1	Maisstärke	0	27	keine	1000	>10	*	1
WS 57-2	Maisstärke	0	27	50°C/30min	950	> 10	*	1
WS 57-3	Maisstärke	0	27	70°C/30min	840	8	50	1
WS 57-4	Maisstärke	0	27	25°C/1d	800	7	53	1
WS 58-1	Maisstärke	10	24	keine	600	5	64	3
WS 58-2	Maisstärke	10	24	70°C/30min	380	3.2	70	4
WS 58-3	Maisstärke	10	24	90°C/30min	320	3.1	94	4
WS 58-4	Maisstärke	10	24	25°C/1d	190	2.8	92	5
Beispiele 4: Chips & Pringles								
Kartoffel Chips		0			880	> 10	*	1
Kartoffel Pringles		0			980	> 10	*	1
CP 5-1		10	15-10	130°C/15min	410	3.2	91	3
CP 5-2		15	15-10	130°C/15min	310	2.9	95	5
Beispiele 5: Brot								
BT 7-0	Weizenmehl	0	45	25°C/1h	850		*	1
BT 7-1	Weizenmehl	10	45	25°C/1h	460		92	4
BT7-2	Weizenmehl	Enzym	45	25°C/1h	530		87	3
Beispiele 6: Kartoffelflocken								
Kartoffelflocken		0			820		*	
KF-1	Kartoffelflocken	0	80-14	25°C/2h	620		69	
KF-2	Kartoffelflocken	10	80-14	25°C/2h	210		81	
KF-3	Kartoffelflocken	10	17-12	120°C/15min	540		73	
Kellogg's Corn Flakes					900			
Baguette weiss					1000			1
Vollkornbrot					530			9
Pumpernickel					220			17
Native Maisstärke					64			3
SCA Short Chain Amylose, DP = 24 Wo Wassergehalt bei Konditionierung Kond. Konditionierung Ho Anfängliche Hydrolysegeschwindigkeit Q Quellgrad Tp DSC-Schmelztemperatur RS Anteil an Resistente Stärke/Fiber								

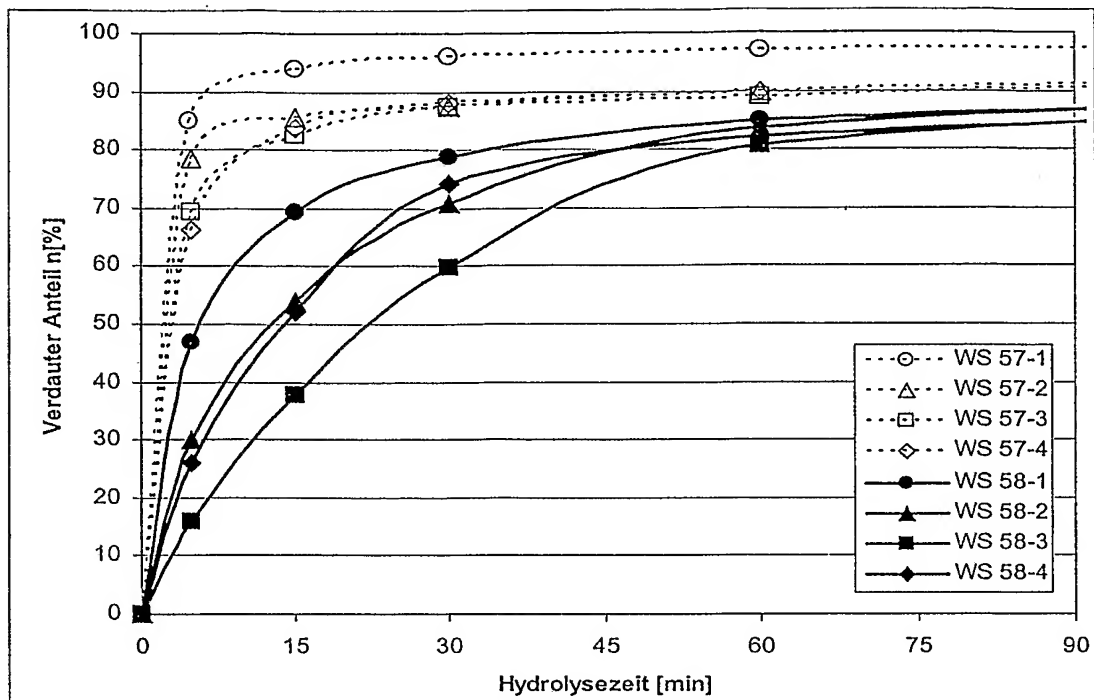
Tabelle 2



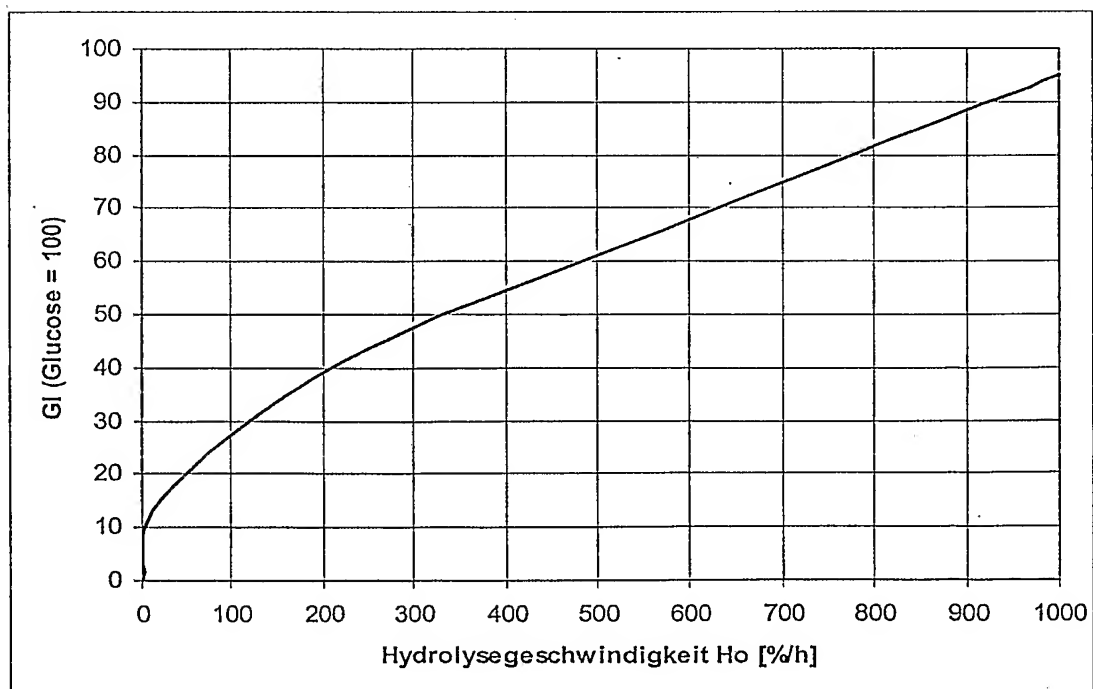
Figur 1



Figur 2



Figur 3



Figur 4

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No

PCT/CH2004/000744

## A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

IPC 7 C08B30/12 C08B30/14 A23L1/0522 A23L1/29 A21D15/04  
A23L1/10

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

## B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC 7 C08B A23L A21D

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

EPO-Internal, CHEM ABS Data, WPI Data, PAJ, INSPEC, BIOSIS, COMPENDEX

## C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	EP 1 362 517 A (NATIONAL STARCH AND CHEMICAL INVESTMENT HOLDING CORPORATION) 19 November 2003 (2003-11-19) claims 1,14; examples 1,3c -----	1-10
X	EP 0 846 704 A (CERESTAR HOLDING B.V.) 10 June 1998 (1998-06-10) page 4, lines 51,52; claims 2,11 -----	1,3-5, 8-10
X	EP 1 264 882 A (NATIONAL STARCH AND CHEMICAL INVESTMENT HOLDING CORPORATION) 11 December 2002 (2002-12-11) page 6, lines 40-49; claim 21; table 6 ----- -/--	1,3-5,9, 10

☒ Further documents are listed in the continuation of box C.☒ Patent family members are listed in annex.

\* Special categories of cited documents:

\*A\* document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

\*E\* earlier document but published on or after the international filing date

\*L\* document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

\*O\* document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

\*P\* document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

\*T\* later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

\*X\* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

\*Y\* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.

\*&amp;\* document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

28 February 2005

Date of mailing of the international search report

04/03/2005

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2  
NL - 2280 HV Rijswijk  
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,  
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Radke, M

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No

PCT/CH2004/000744

## C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	<p>LIM S-T ET AL: "Thermal transition characteristics of heat-moisture treated corn and potato starches"</p> <p>CARBOHYDRATE POLYMERS, APPLIED SCIENCE PUBLISHERS, LTD. BARKING, GB, vol. 46, no. 2, October 2001 (2001-10), pages 107-115, XP004250445</p> <p>ISSN: 0144-8617</p> <p>page 114, left-hand column, paragraph 4; table 3</p> <p>page 108, left-hand column, paragraph 5</p> <p>-----</p>	



# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No

PCT/CH2004/000744

Patent document cited in search report		Publication date	Patent family member(s)	Publication date
EP 1362517	A	19-11-2003	US 2003219520 A1	27-11-2003
			AU 2003204155 A1	04-12-2003
			CA 2428521 A1	14-11-2003
			CN 1457671 A	26-11-2003
			EP 1362517 A1	19-11-2003
			JP 2004161992 A	10-06-2004
			NZ 525809 A	29-10-2004
EP 0846704	A	10-06-1998	AT 214400 T	15-03-2002
			AU 725110 B2	05-10-2000
			AU 4684697 A	04-06-1998
			CA 2223149 A1	03-06-1998
			DE 69711002 D1	18-04-2002
			DE 69711002 T2	28-11-2002
			DK 846704 T3	21-05-2002
			EP 0846704 A2	10-06-1998
			ES 2170340 T3	01-08-2002
			JP 10191931 A	28-07-1998
			PT 846704 T	31-07-2002
			US 6043229 A	28-03-2000
EP 1264882	A	11-12-2002	US 2002197373 A1	26-12-2002
			AU 2764702 A	03-10-2002
			CA 2378907 A1	26-09-2002
			CN 1376418 A	30-10-2002
			EP 1264882 A2	11-12-2002
			JP 2002315525 A	29-10-2002

# INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/CH2004/000744

<b>A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES</b> IPK 7 C08B30/12 C08B30/14 A23L1/0522 A23L1/29 A21D15/04 A23L1/10		
Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK		
<b>B. RECHERCHIERTE GEBIETE</b> Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole) IPK 7 C08B A23L A21D		
Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen		
Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe) EPO-Internal, CHEM ABS Data, WPI Data, PAJ, INSPEC, BIOSIS, COMPENDEX		
<b>C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN</b>		
Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	EP 1 362 517 A (NATIONAL STARCH AND CHEMICAL INVESTMENT HOLDING CORPORATION) 19. November 2003 (2003-11-19) Ansprüche 1,14; Beispiele 1,3c -----	1-10
X	EP 0 846 704 A (CERESTAR HOLDING B.V.) 10. Juni 1998 (1998-06-10) Seite 4, Zeilen 51,52; Ansprüche 2,11 -----	1,3-5, 8-10
X	EP 1 264 882 A (NATIONAL STARCH AND CHEMICAL INVESTMENT HOLDING CORPORATION) 11. Dezember 2002 (2002-12-11) Seite 6, Zeilen 40-49; Anspruch 21; Tabelle 6 ----- <div style="text-align: center;">-/--</div>	1,3-5,9, 10
<div style="display: flex; justify-content: space-between;"> <div> <input checked="" type="checkbox"/> Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen         </div> <div> <input checked="" type="checkbox"/> Siehe Anhang Patentfamilie         </div> </div>		
<div style="display: flex;"> <div style="flex: 1;"> <p>* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :</p> <p>*A* Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist</p> <p>*E* älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist</p> <p>*L* Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)</p> <p>*O* Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht</p> <p>*P* Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist</p> </div> <div style="flex: 1;"> <p>*T* Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist</p> <p>*X* Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden</p> <p>*Y* Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann nahellegend ist</p> <p>*&amp;* Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist</p> </div> </div>		
Datum des Abschlusses der internationalen Recherche		Absendedatum des internationalen Recherchenberichts
28. Februar 2005		04/03/2005
Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl, Fax: (+31-70) 340-3016		Bevollmächtigter Bediensteter  Radke, M

## C.(Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie°	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
A	<p>LIM S-T ET AL: "Thermal transition characteristics of heat-moisture treated corn and potato starches"</p> <p>CARBOHYDRATE POLYMERS, APPLIED SCIENCE PUBLISHERS, LTD. BARKING, GB,</p> <p>Bd. 46, Nr. 2, Oktober 2001 (2001-10),</p> <p>Seiten 107-115, XP004250445</p> <p>ISSN: 0144-8617</p> <p>Seite 114, linke Spalte, Absatz 4; Tabelle 3</p> <p>Seite 108, linke Spalte, Absatz 5</p> <p>-----</p>	

# INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/CH2004/000744

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
EP 1362517 A	19-11-2003	US 2003219520 A1	27-11-2003
		AU 2003204155 A1	04-12-2003
		CA 2428521 A1	14-11-2003
		CN 1457671 A	26-11-2003
		EP 1362517 A1	19-11-2003
		JP 2004161992 A	10-06-2004
		NZ 525809 A	29-10-2004
EP 0846704 A	10-06-1998	AT 214400 T	15-03-2002
		AU 725110 B2	05-10-2000
		AU 4684697 A	04-06-1998
		CA 2223149 A1	03-06-1998
		DE 69711002 D1	18-04-2002
		DE 69711002 T2	28-11-2002
		DK 846704 T3	21-05-2002
		EP 0846704 A2	10-06-1998
		ES 2170340 T3	01-08-2002
		JP 10191931 A	28-07-1998
		PT 846704 T	31-07-2002
		US 6043229 A	28-03-2000
EP 1264882 A	11-12-2002	US 2002197373 A1	26-12-2002
		AU 2764702 A	03-10-2002
		CA 2378907 A1	26-09-2002
		CN 1376418 A	30-10-2002
		EP 1264882 A2	11-12-2002
		JP 2002315525 A	29-10-2002